

Benutztethermische Daten:

I. Bildungswärmen.

CO (Graphit)	26,2 Cal	
CO ₂ (β -Graphit) . . .	94,27 Cal	Roth & Naeser, Ztschr. Elektrochem. 31, 461 [1925].
HCN (Graphit)	- 30,5 Cal	Badger, Journ. Amer. chem. Soc. 46, 2171.
NH ₃	10,95 Cal	Haber, Ztschr. Elektrochem. 21, 191, 206 [1915].
H ₂ O (Dampf)	57,87 Cal	
CaO	152,1 Cal	Guntz u. Benoit, Ann. Chim. 9, 20 [1923].
CaCO ₃ { (Calcit) } (Graphit) }	288,84 Cal	
CaCN ₂ (Graphit) . . .	84,0 \pm 0,75 Cal	Franck u. Hochwald, Ztschr. Elektrochem. 31, 581 [1925].
MgO	145,8 Cal	Moose u. Parr, Journ. Amer. chem. Soc. 46, 2656 [1924].
MgCO ₃	(266,6) Cal	
MgCN ₂	61,0 \pm 4 Cal	Franck u. Hochwald, Ztschr. Elektrochem. 31, 581 [1925].

II. Konventionelle chemische Konstanten.

CO	3,5
H ₂	1,6

Zusammenfassung.

1. Calciumcyanamid zerfällt beim Erhitzen im Stickstoffstrom von 400°–600° zunehmend in Calciumcyanamid und Kohlenstoff.
2. Durch Einwirkung von Cyanwasserstoff auf Calciumoxyd bzw. Calciumcarbonat läßt sich Calciumcyanamid in reiner Form darstellen.
3. Umgekehrt läßt sich aus Calciumcyanamid durch Einwirken eines Gemisches von Kohlenoxyd und Wasserstoff der gebundene Stickstoff als Cyanwasserstoff abtreiben.
4. Das Gleichgewicht dieser umkehrbaren Reaktion wurde zwischen 983° und 1143° abs. Temp. gemessen.
5. Hieraus wird die konventionelle chemische Konstante des Cyanwasserstoffs abweichend von den Werten der Literatur zu 3,5 errechnet.
6. Der Reaktionsmechanismus wird erörtert.
7. Die analoge Reaktion wurde mit Magnesiumoxyd durchgeführt.
8. Das Gleichgewicht der Magnesiumreaktion wurde ebenfalls ermittelt.
9. Die Reaktion wurde auf andere zwei- und auch dreiwertige Metalle übertragen. [A. 54.]

Die Bildung von Dicyan aus Calciumcyanamid.

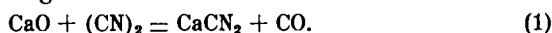
Von HUGO HEIMANN,

Bayerische Stickstoffwerke A.-G., Werk Piesteritz

(Eingeg. 16. April 1931.)

Inhalt: Aus Calciumcyanamid läßt sich der gebundene Stickstoff mit Schwefelkohlenstoff als Dicyan abtreiben.

Gemäß der vorhergehenden Arbeit von H. H. Franck und H. Heimann gelingt es, durch Einwirkung von Dicyan auf Calciumoxyd zum Calciumcyanamid zu gelangen:



Im Gegensatz zur Einwirkung von Cyanwasserstoff auf Calciumoxyd:



läßt sich die erstgenannte Reaktion nicht in umgekehrter Richtung verwirklichen. Das wird verständlich, wenn man nach der Nernstschen Näherungsgleichung den K_p-Wert dieser Reaktion ermittelt.

Die Wärmetönung der Reaktion (1) ergibt sich bei Benutzung der in der vorhergehenden Arbeit angeführten Werte zu Q = 32,1 cal. Die konventionelle chemische Konstante des Dicyans ist nicht bekannt, wohl aber die des Cyanwasserstoffs. Ein Vergleich der Konstanten der Halogene und ihrer Wasserstoffverbindungen (Tabelle 1) gestattet, aus den Konstanten des Cyanwasserstoffs auf die des Dicyans zu schließen.

Tabelle 1.

HCl	3,0	Cl ₂	3,1
HBr	3,3	Br ₂	3,5
HJ	3,4	J ₂	3,9
HCN	3,5	(CN) ₂	(3,8)

Man wird für diese orientierende Rechnung keinen zu großen Fehler begehen, wenn man die Konstante des Dicyans auf 3,8 schätzt. Dann ergibt sich:

$$\log K_p = \log \frac{(\text{CN})_2}{\text{CO}} = - \frac{32100}{4,57 \cdot T} + 0,3$$

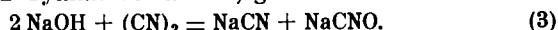
Für eine Temperatur von beispielsweise 1100° absolut errechnet sich ein log K_p-Wert von -6,1 oder K_p = 8,10⁻⁷. Dem entspricht eine (CN)₂-Konzentration in der Größenordnung von 10⁻⁴ Vol.-%.

Die Abspaltung von Dicyan aus Calciumcyanamid läßt sich demnach auch theoretisch nicht im nennenswerten Maße durch Kohlenoxyd bewerkstelligen.

Hingegen führt die Einwirkung von Schwefelkohlenstoff an Stelle des Kohlenoxyds bei hohen Temperaturen zu einer Bildung von Dicyan:

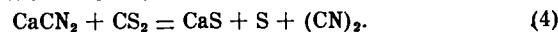
Ein Stickstoffstrom wurde in einer Waschflasche bei 30° mit Schwefelkohlenstoff beladen und dann bei Temperaturen zwischen 700 und 850° über ein Schiffchen mit Calciumcyanamid von 98% Reinheitsgrad (aus CaO und HCN gewonnen) geleitet. Das Abgas wurde erst durch A-Kohle zur Herausnahme des Schwefelkohlenstoffüberschusses und dann in eine Waschflasche mit NaOH geleitet.

Dicyan wurde dadurch nachgewiesen, daß sich in der alkalischen Vorlage äquimolekulare Mengen von Cyanid und Cyanat vorkanden, gemäß:



Das Cyanat wurde qualitativ durch die Bildung des in Chloroform mit Saphirfarbe löslichen Kupfercyanat-Pyridin-Komplexes festgestellt. Die quantitative Bestimmung erfolgte derart, daß mit einer Bisulfatlösung zuerst der Cyanwasserstoff abdestilliert wurde. Dabei wird gleichzeitig das Cyanat zu Ammonsulfat verseift und durch anschließende alkalische Destillation als Ammoniak bestimmt.

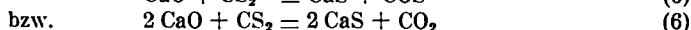
Die älteren Teile des Rohres und die Abgasleitungen zeigten einen Belag von elementarem Schwefel. Der Rückstand im Schiffchen war quantitativ in Calciumsulfid übergegangen. Die Reaktion muß demnach in folgender Weise formuliert werden:



Die Wärmetönung dieser Reaktion beträgt Q = -21,3 cal. Auf eine Berechnung des Gleichgewichtes nach Nernst

muß in diesem Fall vorerst verzichtet werden, da erstens der Aggregationszustand des freien Schwefels bei der Reaktionstemperatur nicht hinreichend sicher und die konventionelle chemische Konstante des Schwefels vollends unbekannt sind.

Wird kein reines Calciumcyanamid, sondern ein calciumoxydhaltiges in die Reaktion eingebracht, so wird dieses in bekannter Weise gemäß



ebenfalls in Sulfid umgewandelt. Das Abgas enthält dann neben Schwefelkohlenstoff noch Kohlenoxysulfid, Kollensäure und durch sekundäre Reaktionen gebildetes Kohlenoxyd.

Während aus Calciumcyanamid also nur Schwefelkohlenstoff, nicht aber Kohlenoxyd den Stickstoff als Dicyan abspaltet, liegt das Gleichgewicht bei Cyanamiden gewisser anderer Metalle so, daß auch Kohlenoxyd zur Dicyanbildung führt. Darüber erfolgt später Mitteilung.

[A. 56.]

Zur „Nitridtheorie“ der Azotierung von Carbid zu Kalkstickstoff.

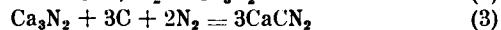
Von H. HEINRICH FRANCK und CORNELIU BODEA¹⁾.

Centrallaboratorium der Bayerischen Stickstoffwerke A.-G., Berlin-Charlottenburg, und Technisch-Chemisches Institut der Technischen Hochschule Berlin.

(Eingeg. 16. April 1931.)

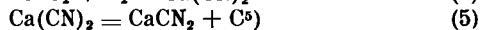
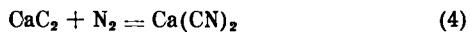
Inhalt: Nach Festlegung der Azotierungsbedingungen von Calciummetall zu Nitrid wird nachgewiesen, daß die „Nitrid“-Theorie für die Azotierung des Carbids zu Cyanamid unhaltbar ist.

Krase und Yee²⁾ entwickelten, auf einem Gedanken Polzenius³⁾ fußend, eine Theorie der Carbidazotierung, die als Zwischenstufen eine Dissoziation des Calciumcarbides in die Elemente und die Azotierung des so gebildeten metallischen Calciums zu Calciumnitrid annimmt und den Reaktionsverlauf durch folgende Gleichungen wiedergibt:



Experimentell stützen sie ihre Vorstellung auf Untersuchungen über das Verhalten des Calciumcarbides und des Calciumcyanamides beim Erhitzen im Hochvakuum und qualitative Versuche über die Reaktion (3). Sie geben an, daß Calciumcarbid im Hochvakuum bei etwa 1100° in die Elemente zu dissoziieren beginnt, so daß sie bei 1300° 53% vom angewandten Carbid als metallisches Calcium verflüchtigen konnten, ferner, daß kohlenstofffreies Calciumcyanamid beim Erhitzen auf 1000 bis 1200° im Hochvakuum in Calciumcarbid und Calciumnitrid (0,75—5,23%) zerfällt, während sie mit technischem Kalkstickstoff bei der gleichen Behandlung nur Calciumcarbid erhielten. Über die Reaktion (3) wird nur ein qualitativer Versuch „bei Rotglut“ und das Ergebnis einer Bestimmung der Wärmetönung mitgeteilt.

Neben der Theorie von Kräse und Yee bestehen noch zwei Vorstellungen über die Bildung von Calciumcyanamid aus Calciumcarbid. A. Frank und Caro⁴⁾ nehmen als Zwischenstufe Calciumcyanid an und formulieren:



während nach Erlwein, Warth und Beutner⁶⁾ und Ehrlich⁷⁾ Calciumcarbid zunächst ein Subcarbid bilden soll, das mit Stickstoff zu Calciumcyanamid reagiert:



Wir haben im Zusammenhang mit einer Untersuchung der Calciumnitridbildung aus den Elementen eine Reihe von Versuchen unter dem Gesichtspunkt der

¹⁾ Diss. C. Bodea, T. H. Berlin 1927. Die dieser Arbeit zugrunde liegenden Versuche wurden im Jahre 1926 und in der 1. Hälfte 1927 ausgeführt.

²⁾ Journ. Amer. chem. Soc. 46, 1358 [1924].

³⁾ Chem.-Ztg. 31, 958 [1907].

⁴⁾ D. R. P. 88 363, Kl. 12; D. R. P. 95 660, Kl. 12.

⁵⁾ Vgl. Diss. R. Neubauer, T. H. Berlin 1927, Über das Gleichgewicht $\text{Ba}(\text{CN})_2 \rightleftharpoons \text{BaCN}_2 + \text{C}$.

⁶⁾ Ztschr. Elektrochem. 17, 177 [1911].

⁷⁾ Ebenda 28, 529 [1922].

Aufklärung der Carbidazotierung ausgeführt, worüber nachstehend berichtet sei.

Über die Bildung des Calciumnitrids aus den Elementen⁸⁾.

Die vorliegenden Angaben über die Calciumnitridbildung (Brandt⁹⁾, Sieverts¹⁰⁾, Ruff und Hartmann¹¹⁾ geben kein eindeutiges Bild. Wir untersuchten daher zunächst käufliches Calciummetall (von Kahlbaum und de Haën) auf sein Verhalten gegen Stickstoff bei höheren Temperaturen.

Über das in einem elektrisch beheizten Porzellanrohr befindliche Calcium wurde ein mit Pyrogallol und glühendem Kupfer von Sauerstoff befreiter und mit Chlorcalcium, Schwefelsäure und Phosphorpentoxid getrockneter Stickstoffstrom geleitet und an der Differenz zweier vor und hinter das Reaktionsrohr gelegter Differentialmanometer (Capomesser) die Absorption des Stickstoffs beobachtet.

Geraspeltes Calcium von Kahlbaum zeigte bei allmählich steigender Erhitzung eine bei 350° einsetzende sehr schwache Absorption, die zwischen 400 und 460° etwas stärker wurde, um dann bei weiterer Temperatursteigerung bei etwa 500° wieder ganz aufzuhören. Bei 800° trat dann eine zweite Absorption ein, die bei 900° lebhaft wurde (vgl. Abb. 1, Kurve A). Wurden die Bedingungen der ersten Absorption aufrechterhalten, so war nach Ablauf von 4 h keine Stickstoffaufnahme mehr zu beobachten, desgleichen für die zweite bereits nach Ablauf einer Stunde. Die Produkte enthielten dann 24 bzw. 80% Calciumnitrid.

Zu den gleichen Ergebnissen führten Versuche mit Kahlbaumschem Stangencalcium. Die Größe der angewandten Späne oder Stücke war ohne merklichen Einfluß auf die Stickstoffabsorption. Calcium von der Firma de Haën zeigte ein sehr ähnliches Verhalten, nur

⁸⁾ Die Arbeiten von v. Antropoff und Germann, Ztschr. physikal. Chem. 137, 209 [1928], und von Dutoit u. Schönorf, Compt. rend. Acad. Sciences 187, 300; C. 1928, II, 1195, sind nach Abschluß dieses Versuchsteiles erschienen (vgl. Fußnote 1). Da sich unsere Ergebnisse mit diesen Arbeiten im wesentlichen decken, beschränken wir uns auf eine kurze Wiedergabe unseres Versuchsmaterials über die Calciumnitridbildung. Zu der von v. Antropoff geäußerten Ansicht, daß Spuren von Sauerstoff (0,0007%) im Stickstoff dessen Reaktion mit Calcium hemmen, können wir uns nicht äußern, da wir den Stickstoff auf das Vorhandensein so geringer Mengen Sauerstoff nicht geprüft haben.

⁹⁾ Ztschr. angew. Chem. 1, 424 [1914].

¹⁰⁾ Ztschr. Elektrochem. 22, 15 [1916].

¹¹⁾ Ztschr. anorgan. allg. Chem. 121, 167 [1922].